

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:
„Hybrydowe układy bioelektrokatalityczne
do redukcji dwutlenku węgla”

Promotor: Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było zastosowanie biofilmów bakteryjnych do projektowania hybrydowych układów bioelektrokatalitycznych zdolnych do redukcji dwutlenku węgla. W pracy wykorzystano bakterie *Yersinia enterocolitica* (bioserotyp 2/O:9), ze względu na duże zdolności adaptacyjne i możliwości przeżycia tego gatunku w zróżnicowanych niszach ekologicznych, co stanowiło pierwszą znaną próbę jego użycia w tak inertym procesie elektrochemicznym. W rozprawie zaproponowane zostały systemy biokatalityczne aktywne w reakcji elektrochemicznej i fotoelektrochemicznej konwersji CO₂, zawierające matrycę biologiczną *Y. enterocolitica* oraz nanocząstki metali przejściowych lub ich związki i kompleksy, pełniące rolę centrów aktywnych katalitycznie. Niniejsza praca prezentuje układ klasyczny, tworzony przez część literaturową i eksperymentalną.

Część literaturową otwiera rozdział wprowadzający czytelnika w tematykę biofilmów bakteryjnych i sposobu ich powstawania oraz omawiający podstawowe cechy, mające znaczenie także podczas projektowania układów biokatalitycznych i analizowania prezentowanych w części eksperymentalnej badań. Następnie przedstawiona jest kluczowa charakterystyka stosowanego w pracy gatunku *Y. enterocolitica*, czyli względnie beztlenowej, Gram-ujemnej enterobakterii w kształcie pałeczki, o zdolności do rozwoju i wzrostu w dużym przedziale temperatury (4-41°C) oraz przetrwania w szerokim zakresie pH (od 4,2 do 9,0). W dalszej kolejności w części literaturowej dokonany jest krótki przegląd aktualnej wiedzy w dziedzinie elektroaktywnych mikroorganizmów i ich wykorzystania w mikrobiologicznych systemach bioelektrochemicznych (ang. *microbial bioelectrochemical system*, BES), ze szczególnym uwzględnieniem znanych mechanizmów przeniesienia ładunku, w tym w reakcjach katodowych, do których należy konwersja CO₂. Tematykę kolejnego rozdziału stanowi proces redukcji dwutlenku węgla, traktujący o zasadności wykorzystywania

cząsteczki CO₂ w roli substratu, poruszający kwestię możliwych sposobów konwersji tego gazu oraz krótki opis wybranych katalizatorów omawianego procesu. Część literaturową zamyka krótkie przedstawienie stosowanych w pracy metod badawczych i ich możliwości.

Układy bioelektrokatalityczne zyskują w ostatnich latach coraz większą popularność w elektrochemii. Stanowią alternatywę dla konwencjonalnych katalizatorów chemicznych, m.in. ze względu na zdolność do pracy w łagodnych warunkach otoczenia, oraz jako potencjalne źródło „zielonej energii”. Wśród układów biochemicznych zainteresowanie zdobyły obok katalizy enzymatycznej także biofilmy bakteryjne, czyli złożone trójwymiarowe wielokomórkowe struktury, przylegające do podłoża i do siebie nawzajem. Zdolne są one do porostania różnego rodzaju powierzchni, co daje możliwość hodowania ich na powierzchniach elektrod i wykorzystania w elektrochemii. Wiele gatunków bakterii wykazuje też zdolności do wymiany elektronów z powierzchnią elektrody. Ponadto struktura biofilmów, w której znajdują się otwarte kanały wodne pozwalające na swobodne przemieszczanie się roztworu elektrolitu, może stanowić dogodną matrycę dla procesów elektrokatalitycznych. Co więcej, mikroorganizmy cechują się dużym zróżnicowaniem procesów (szlaków) metabolicznych: różne gatunki bakterii wykorzystują różne substancje obecne w ich otoczeniu do pozyskiwania energii, wzrostu i tworzenia warstw. Możliwe jest więc projektowanie układów biokatalitycznych wykazujących się aktywnością w różnych reakcjach chemicznych, w tym w będącej przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej elektroredukcji dwutlenku węgla.

Konwersja CO₂ jest natomiast interesującym procesem ze względu na konieczność obniżenia poziomu tego gazu cieplarnianego w atmosferze, a także z racji na możliwość produkowania złożonych związków chemicznych z tak rozpowszechnionego w środowisku źródła węgla. Pomimo intensywnych wysiłków na rzecz doskonalenia odnawialnych źródeł energii, neutralnych pod względem emisji dwutlenku węgla i innych zanieczyszczeń gazowych, to paliwa kopalne nadal są najczęściej stosowane. Istotne jest więc znalezienie sposobu na magazynowanie i konwersję CO₂, oraz otrzymywanie z niego przydatnych substancji chemicznych. Elektrochemiczna redukcja dwutlenku węgla, jako alternatywna metoda pozyskiwania materiałów paliwowych, cieszy się dużym zainteresowaniem. Cząsteczka CO₂ jest wyjątkowo stabilna, wskutek czego jej elektroredukcja charakteryzuje się dużym nadpotencjałem reakcji. Poszukiwane są więc wydajne i selektywne układy katalityczne aktywne w procesie konwersji CO₂. Dodatkowym wyzwaniem w przebiegu procesu elektroredukcji dwutlenku węgla jest konkurencyjna reakcja wydzielania wodoru, o znaczącym wpływie na selektywność i dynamikę redukcji CO₂. Powszechnie stosowanymi

w elektroredukcji dwutlenku węgla katalizatorami są nanocząstki metali (np. Pd, Ru, Cu, Pt) lub ich związki (w tym złożone kompleksy), lecz coraz częściej dostrzegany jest także potencjał układów biochemicznych, a w tym także biofilmów bakteryjnych. Biofilmy cechują się dużą stabilnością i trwałością w szerokim spektrum warunków otoczenia i wydają się być atrakcyjne do zastosowania w procesach elektrokatalitycznych. Z łatwością tworzą rozwinięte trójwymiarowe struktury na różnego rodzaju powierzchniach, również na materiałach stosowanych do konstrukcji elektrod. Możliwe są ich liczne modyfikacje oraz projektowanie warstw hybrydowych bazujących na matrycach biologicznych, o potencjalnej aktywności katalitycznej, np. w analizowanym procesie redukcji dwutlenku węgla.

Badania opisane w części eksperymentalnej niniejszej rozprawy doktorskiej podzielone zostały na kilka rozdziałów. Początek stanowią badania podstawowe z samym biofilmem bakteryjnym gatunku *Y. enterocolitica* oraz jego charakterystyka elektrochemiczna (reaktywność elektrokatalityczna, stabilność matrycy w warunkach elektrochemicznych) i mikroskopowa, natomiast realizacja głównego celu pracy – zastosowanie błon biologicznych w postaci biofilmów bakteryjnych na powierzchniach elektrod i zaprojektowanie układów hybrydowych zdolnych do konwersji dwutlenku węgla – zaprezentowana została w kolejnych rozdziałach. Udowodniono, że biofilmy bakteryjne umożliwiają wytwarzanie materiałów katalitycznych pracujących w normalnej temperaturze i pod ciśnieniem atmosferycznym, a ich uwodniona matryca pozwala łatwo przemieszczać się jonom elektrolitu na elektrokatalitycznej granicy faz – w efekcie stanowią one pewnego rodzaju jonowo-przewodzący hydrożel wspomagający procesy redoks. Wszystkie te cechy sprawiają, że matryce biologiczne są rozważane jako potencjalne układy do elektrochemicznej oraz fotoelektrochemicznej konwersji CO₂.

Struktura i właściwości biofilmów stwarzają możliwość wykorzystania ich jako matryc do unieruchamiania aktywnych katalitycznie cząsteczek w wytwarzanej przez nie na powierzchniach elektrod warstwie, stabilizację fotoelektrochemicznie czynnych materiałów półprzewodnikowych, a także dekorowania biofilmów różnymi związkami reaktywnymi. W pracy porównano wpływ matrycy biologicznej na aktywność katalityczną nanocząstek metali przejściowych (Pd, Pt, Ru, PtRu) w procesie konwersji CO₂. W przedostatniej części rozprawy doktorskiej zaproponowano hybrydowy system bioelektrokatalityczny aktywny w kierunku redukcji dwutlenku węgla, bazujący na nanocząstkach platyny osadzonych na nośniku biologicznym – biofilmie *Y. enterocolitica* wspieranym polimerem przewodzącym (polianiliną) oraz wielościennymi nanorurkami węglowymi. W ostatniej części pracy zbadano natomiast możliwość zdyspergowania organometalicznego kompleksu rutenu (II) w warstwie

biologicznej, poprzez modyfikowanie podłoża płynnego do hodowli bakterii roztworem związku kompleksowego (suplementowanie, „dokarmianie” bakterii, ang. *feeding*). Ponadto zastosowano matrycę biologiczną (wraz z umiejscowionymi w jej przestrzeni cząsteczkami kompleksu rutenu na II stopniu utlenienia) w roli warstwy ochronnej, stabilizującej nietrwały półprzewodnik typu *p* – tlenek miedzi (I). Zaproponowany układ katalityczny wykazuje aktywność w procesie fotoelektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla i stabilność w warunkach eksperymentalnych. Rozprawa doktorska obejmuje takie zagadnienia jak: projektowanie wymienionych systemów aktywnych katalitycznie, ocenę ich przydatności elektrokatalitycznej, sprawdzanie struktury badanych układów, ich stabilności, żywotności bakterii w błonie biologicznej oraz zdefiniowanie roli pełnionej przez biofilm bakteryjny w analizowanym procesie redukcji dwutlenku węgla.